

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157326

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

C08F 20/22
C07C 67/08
C07C 69/653

(21)Application number : 07-337719

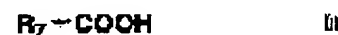
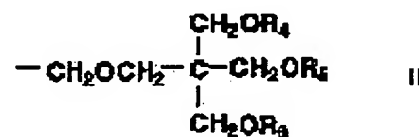
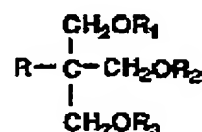
(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 04.12.1995

(72)Inventor : OZAKI TORU
YOKOSHIMA MINORU
ISHII KAZUHIKO
MATSUNAGA DAISAKU**(54) FLUORINE-CONTAINING (METH)ACRYLATE, ITS MANUFACTURE AND CURED PRODUCT THEREOF****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound that can be easily cured and has a refractive index and a surface tension which are respectively lower than those of prior products and has a glass transition point higher than that of prior products by introducing a fluorine-containing site to a part of a polyfunctional acrylate.

SOLUTION: This compound is represented by formula I wherein R denotes an alkyl, an alkylcarbonyl, an oxyalkylene, an alkylol or formula II in which one or two of R1 to R6 denote each (meth)acryloyl, othes of R1 to R6 denote each an R7-CO- wherein R7 is CnF2n+1, and(n) is 1 to 10. This compound is obtained by reaction a fluorine-containing monocarboxylic acid compound (e.g. perfluorobutanoic acid), a polyhydric alcohol (e.g. trimethylolpropane), and (meth) acrylic acid in the presence of a catalyst (e.g. sulfuric acid) at 60 to 180°C for 1 to 48 hours. If necessary, the product can be purified by distillation or column chromatography to lower the refractive index and the surface tension.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

16.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3543886
[Date of registration] 16.04.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157326

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/22	MMT	7824-4 J	C 0 8 F 20/22	MMT
C 0 7 C 67/08			C 0 7 C 67/08	
69/653			69/653	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-337719

(22) 出願日 平成7年(1995)12月4日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡荒川町後田3-8

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(72) 発明者 石井 一彦

埼玉県川越市伊勢原町4-10-6

(72) 発明者 松永 代作

東京都港区芝浦4-4-27

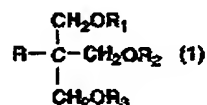
(54) 【発明の名称】 フッ素含有 (メタ) アクリレート、その製造方法及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率で表面張力が低く、ガラス転移点が高い硬化物を与える (メタ) アクリレートを提供する。

【構成】 本発明の一般式 (1)

【化1】



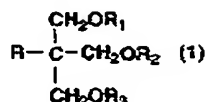
(但し、Rはアルキル基、アルキルカルボニル基、オキシアルキレン基、アルキロール基であり、R₁、R₂、R₃のいずれか1または2個が (メタ) アクリロイル基、残りがフッ素置換アルキルカルボニル基である。) で表される (メタ) アクリレート化合物。

1

【特許請求の範囲】

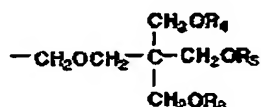
【請求項1】一般式(1)

【化1】



(式中、Rはアルキル基、アルキルカルボニル基、オキシアルキレン基、アルキロール基または

【化2】



を表す。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆のいずれか1または2個が(メタ)アクリロイル基、残りがR、-CO-基である。R_nはC_nF_{2n+1}であり、nは1~10の整数である。)で表される(メタ)アクリレート化合物。

【請求項2】一般式(2)

【化3】



一般式(3)

【化4】



(式中、R、前記と同じC_nF_{2n+1}であり、nは1~10の整数である。)で表されるフッ素含有モノカルボン酸化合物と一般式(3)(式中のRは前記と同じものである。)で表される化合物および(メタ)アクリル酸と

反応させることを特徴とする前記式(1)で示される(メタ)アクリレート化合物の製造方法。

【請求項3】請求項1記載の(メタ)アクリレートの硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱、紫外線、放射線、ラジカル重合開始剤の存在下で容易に重合する、低屈折率、低表面張力、高ガラス転移点(以下T_g点と称する)を有し、光学分野及び表面改質分野の成分として期待される新規な(メタ)アクリレート、その製造方法およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】通常の方法として(メタ)アクリレート化合物を得るためには、多価アルコールと(メタ)アクリル酸を反応させればよく、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピ

(2)

特開平9-157326

2

ル(メタ)アクリレート、1、6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0003】

- 10 【発明が解決しようとする課題】一般的に、これらの(メタ)アクリレート化合物は、紫外線硬化型樹脂あるいは電子線硬化型樹脂素材として、多方面に使用されている。近年では、紙、木、プラスチック、等の幅広い分野でのコーティング剤として、また、光学的なレンズやポッティング等の注型剤として多く利用されるようになった。これらの要求特性としては、低屈折率、低表面張力、高T_g点等が上げられている。しかしながら、低屈折率、低表面張力、高T_g点を全て満足する素材は無く、しいて上げるならば、フッ素系、シリコン系等の特殊アクリレートがあるが、いずれの場合も、低屈折率、低表面張力は満足できるがT_g点が低いという課題があった。また、これらの樹脂は、価格もかなり高いものであった。また、表面張力を下げるときにはシリコン、フッ素系の添加剤を使用することもできるが、これらの添加剤は時間の経過とともに徐々に表面に移行し、長期にわたる性能の維持は期待できないものであった。

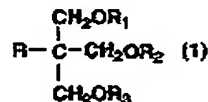
【0004】

- 20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、一般的によく用いられている多官能アクリレートの一部にフッ素含有部位を導入することにより、特に各種コーティング用のスリップ性付与剤、または離型性付与剤として有用である従来よりよく知られている(メタ)アクリレートよりも低屈折率、低表面張力で、かつ高T_g点である新規なフッ素含有(メタ)アクリレートを提供することに成功し本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は一般式(1)

【0006】

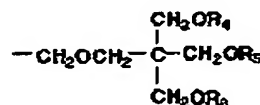
【化5】



【0007】(式中、Rはアルキル基、アルキルカルボニル基、オキシアルキレン基、アルキロール基または

【0008】

【化6】



(3)

特開平9-157326

3

を表す。 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ のいずれか1または2個が(メタ)アクリロイル基、残りが R 、 $-CO-$ 基である。 R は C, F, \dots であり、 n は1~10の整数である。)で表される(メタ)アクリレート化合物。

【0009】一般式(2)

【化7】



【0010】一般式(3)

【化8】



(式中、 R 、前記と同じ C, F, \dots であり、 n は1~10の整数である。)で表されるフッ素含有モノカルボン酸化合物と一般式(3)(式中の R は前記と同じものである。)で表される化合物および(メタ)アクリル酸と反応させることを特徴とする前記式(1)で示される(メタ)アクリレート化合物の製造方法及びその硬化物に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のフッ素含有(メタ)アクリレートは、一般式(2)で表されるフッ素含有モノカルボン酸と多価アルコールを反応させ次にアクリル酸あるいはメタアクリル酸とを反応させることにより得ることができる。あるいは、一般式(2)と多価アルコールおよび(メタ)アクリル酸を同時に仕込み、反応させる事もできる。

【0012】一般式(2)で表される化合物の具体例としてはパーフルオロメチルリクアジド、パーフルオロエチルリクアジド、パーフルオロプロパニクアジド、パーフルオロブチルリクアジド、パーフルオロペンタノイックアジド、パーフルオロヘキサノイックアジド、パーフルオロヘプタノイックアジド、パーフルオロオクタノイックアジド、パーフルオロノナノイックアジド、パーフルオロデカノイックアジド等が挙げられる。

【0013】一般式(3)で表される化合物の具体例としては、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、また、それらをエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 ϵ -カプロラクトンで変性したアルコール等が挙げられる。

【0014】一般式(2)で表される化合物および(メタ)アクリル酸と一般式(3)で表される化合物との反応には好ましくは触媒が用いられる。用いられる触媒としては、公知の例えば塩酸、硫酸、 p -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。触媒の添加量は反応混合物に対して0.001~10.0wt%が好ましく、特に0.01~5.0wt%が好ましい。

【0015】反応時の重合防止のために重合禁止剤、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を添加する

4

のが好ましい。添加量は、反応混合物に対して0.001~5.0wt%が好ましく、特に0.01~0.5wt%が好ましい。

【0016】本発明における反応温度は60~180℃が好ましく、特に80~120℃が好ましい。また、反応時間は1~48時間が好ましく、特に3~10時間が好ましい。

【0017】また、上記の反応により得られた生成物は、必要に応じて蒸留およびカラムクロマトによる精製を行うことにより不純物を減少させ、屈折率、表面張力をさらに低減することもできる。

【0018】本発明の(メタ)アクリレートは、公知のラジカル硬化システムにより硬化物を得ることができる。例えば、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン、1,2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド等の公知光重合開始剤を0.01~10.0wt%添加し紫外線を照射することにより硬化物を与える。また、電子線硬化システムあるいは過酸化合物硬化システムでも、硬化物を得ることができる。得られた硬化物はいずれも一般に知られている(メタ)アクリレートから得られた硬化物よりも屈折率が低く、T_g点が高く、表面のスリップ性が良い。

【0019】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明す

る。実施例において部は重量部を意味する。

【0020】合成の実施例

【0021】実施例1

縦はん機、水分離機、温度計の付いた反応器にトリメチロールプロパン134部、パーフルオロブタン酸214部、トルエン200部、シクロヘキサン200部、濃硫酸10部を加え昇温して、共沸により水を系外に追い出しながら6時間反応を行った。反応温度は85~95℃、生成水は18部であった。冷却後、アクリル酸173部、ハイドロキノン1.4部を追加し昇温し、空気を吹き込みながら共沸により水を系外に追い出しながら6時間反応を続けた。反応温度は85~95℃、生成水は36部であった。冷却後、トルエン600部を加え、25%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え中和洗浄し、更に20%食塩水100部で3回洗浄して、減圧下トルエン、シクロヘキサンを留去して微黄色液体217部を得た。このものをトルエン1000部に溶解し、カラムクロマト用シリカゲル60部中を通し更にトルエン200部で溶出する。減圧下微量の空気を吹き込みながらトルエンを留去し、精製品を得た。このものの粘度は65cps(25℃)、屈折率は1.416(25℃)

(4)

特開平9-157326

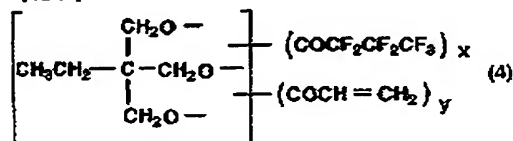
5

5

比重は1.292(25℃)、表面張力は23.0 dyne/cm(25℃)であった。生成物は下記の構造式を有するアクリレートである。

【0022】

【化9】



*【0023】分析データ

実施例1により得られたアクリレートは、表1に示した条件により、GC分析を行った。その結果a成分(x=2, y=1)とb成分(x=1, y=2)の混合物であった。また、各成分のピークの構造は表1に示した条件により、GCMS分析によって確認された。

a成分: [M+1]⁺ 342b成分: [M+1]⁺ 462

【0024】

【表1】

10

*

表1

GC分析条件	GCMS分析条件
装置: HP5890	装置: SSQ-7000
カラム: ULTRA ALLOY-PY1 (100%DIMETHYL SILICONE) 30m×0.25mm×0.25 μm	カラム: ULTRA ALLOY-5 (5%PHENYLMETHYL SILICONE) 30m×0.25mm×0.15 μm
キャリアーガス: He 1ml/分	キャリアーガス: He 1ml/分
カラム温度: 80℃(2分) - 10℃/分 - 300℃(15分)	カラム温度: 80℃(2分) - 10℃/分 - 300℃(10分)
注入口温度: 250℃	注入口温度: 250℃
検出器温度: 250℃	スプリット比: 30:1
検出器: FID	サンプル量: 0.5w% /CH ₂ Cl ₂ : 1 μl
スプリット比: 70:1	測定質量: 35~600
サンプル量: 0.5w% /CH ₂ Cl ₂ : 1 μl	イオン化法: EI and CI (イソブタン)

【0025】実施例2

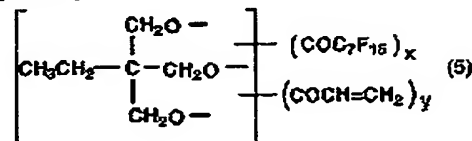
縦はん機、水分離機、温度計の付いた反応器にトリメチロールプロパン134部、パーフルオロオクタン酸414部、トルエン200部、シクロヘキサン200部、濃硫酸10部を加え昇温して、共沸により水を系外に追い出しながら8時間反応を行った。反応温度は87~95℃。生成物は18部であった。冷却後、アクリル酸173部、ヒドロキノン1.3部を追加し昇温し、空気を吹き込みながら共沸により水を系外に追い出しながら8時間反応を続けた。反応温度は87~95℃、生成物は36部であった。冷却後、トルエン600部を加え、25%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え中和洗浄し、更に20%食塩水100部で3回洗浄して、減圧下トルエン、シクロヘキサンを留去して微黄色液体380部を得た。このものをトルエン500部に溶解し、カラムクロマト用シリカゲル200部中を通し更にトルエン500部で溶出する。減圧下微量の空気を吹き込みながらトルエンを留去し、精製品を得た。このものの粘度は220 cps(25℃)、屈折率は1.409(25℃)、比重は1.377(25℃)、表面張力は20.

40

2 dyne/cm(25℃)であった。生成物は下記の構造式を有するアクリレートである。

【0026】

【化10】



【0027】分析データ

実施例2により得られたアクリレートは、表1に示した条件により、GC分析を行った。その結果c成分(x=1, y=2)が主成分であった。また、主成分のピークの構造は表1に示した条件により、GCMS分析によって確認された。

c成分: [M+1]⁺ 549

【0028】硬化物実施例

【0029】実施例3

実施例1~2で得られたアクリレートにそれぞれ3w

(5)

特開平9-157326

7

8

%のヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを加え、ガラス板上に約50ミクロンの膜厚になるように塗布し、窒素雰囲気下高圧水銀灯で500mJ/cm²の紫外線を照射して硬化膜を得た。得られた硬化物の特性を表1に示した。

【0030】比較例

*従来よく知られている(メタ)アクリレート of 25℃での屈折率、および実施例3と同様の方法にて調整した、それらの硬化物の特性を表2に示した。

【0031】

【表2】

*

表2

		屈折率 (25℃)	表面張力 (dyn/cm)	実施例3に示した方法 により得た硬化物	
				Tg点 (℃)	スリップ性
実施例	実施例1のアクリート	1.413	23.0	98.0	◎
	実施例2のアクリート	1.409	20.2	102.9	◎
比較例	ヘキサシクロペンタジエン ジアクリレート	1.458	33.1	85.1	×
	ポリエチレングリ コールジアクリ レート	1.459	37.2	-24.3	×
	トリプロピレング リコールジアクリ レート	1.470	30.6	44.9	×
	ジシクロペンタジ エンジアクリレ ート	1.504	33.5	177.0	×
	2-ヒドロキシ- 3-フェノキシ ロピルアクリレ ート	1.527	40.5	36.0	×

【0032】屈折率はJISK-0062に準じて測定した。表面張力はウィルヘルミー式表面張力計A3型(協和界面科学(株)製)を用い常法にて測定した。Tg点は粘弾性測定機DMS-100(セイコー電子工業(株)製)を用い常法にて測定した。また、スリップ性は指触により判断した。

【0033】

【発明の効果】ラジカル硬化システムにおいて容易に硬化可能で、従来よりよく知られている(メタ)アクリレートより、低表面張力で、かつ高Tg点である新規なフッ素含有(メタ)アクリレートが得られた。

40